

2002-123286/17 A41 B17 H04 (E18 H02) BADI 2000.05.09  
 BASF AG \*DE 10022465-A1  
 2000.05.09 2000-1022465(+2000DE-1022465) 2001.11.15) B01D  
 3/40, C07C 7/08, 11/167  
 Processing a four carbon cut from the fractionation of crude oil,  
 useful for the recovery of 1,4-butadiene, comprises extractive  
 distillation, selective hydrogenation and distillation  
 C2002-038002  
 Addl. Data: MEYER G, KAJBEL G, BOHNER G, KINDLER K

#### NOVELTY

Processing of a 4C cut from the fractionation of crude oil  
 comprises:  
 (A) extractive distillation;  
 (B) selective hydrogenation by heterogeneous catalysis; and  
 (C) distillation to obtain 1,3-butadiene whereby steps (A) and (B) are  
 carried out in individual columns or thermally coupled columns  
 and step (C) is carried out in a second column.

#### DETAILED DESCRIPTION

An INDEPENDENT CLAIM is also included for an apparatus to  
 carry out the process comprising a separating wall column (TK) in  
 which the separating wall lies in the longitudinal axis of the column to

A(1-C5) E(10-J1, 10-J2A1, 10-J2C3, 10-J2D2) H(2-A4,  
 4-E8, 4-F2E)

form a common upper column section (1), a common lower column  
 section (6), inlet sections (2a, 2b, 4) and outlet sections (3a, 3b, 5a,  
 5b) whereby hydrogen (H) is added to the lower section (6); unreacted  
 hydrogen is separated from the vapor stream of condensable light  
 boiling components from (TK) in a condenser (K) with recycle via a  
 compressor (V) to the lower section (6); with passage of the 1,3-  
 butadiene containing stream (B) from the outlet sections (3a, 3b, 5a,  
 5b) of (TK) at a position beneath the inlet (F) for sections (2a, 2b, 4);  
 and passage of the stream (B) for purification by distillation (step (C)).

#### USE

The process is useful for the recovery of 1,4-butadiene from a  
 carbon four distillation fraction.

#### ADVANTAGE

The process is simple and has a reduced capital cost in  
 comparison to prior art processes.

#### DESCRIPTION OF DRAWING

DE 10022465-A+

The drawing is a schematic diagram of the apparatus.

Separating wall column TK  
 Low boiling components outlet A  
 1,3-butadiene stream B  
 High boiling components C  
 Extraction agent E  
 4C inlet stream F  
 Hydrogen stream H  
 Condenser K  
 Sump evaporator S  
 Separator T  
 Upper section 1  
 Inlet section 2a, 2b, 4  
 Outlet section 3a, 3b, 5a, 5b  
 Lower section 6

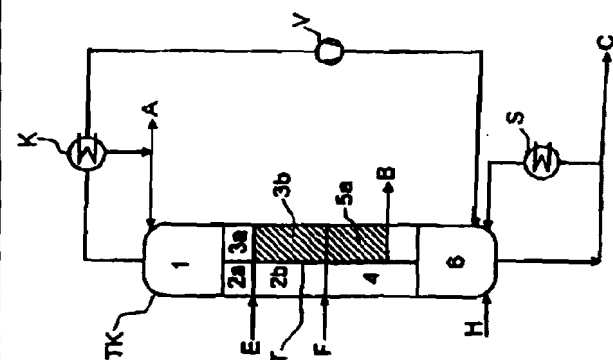
#### TECHNOLOGY FOCUS

Chemical Engineering - Preferred Process: The extraction agent for  
 step (A) is N-methylpyrrolidone, preferably containing 8-10 (8.3 )  
 wt.% water. The heterogeneous catalyst for step (B) is a TLC packing.  
 Preferred Equipment: The low boiling components condensed from the  
 vapor stream in the condenser (H) are partially recycled to the

head of the separating wall column (TK) and the remaining material is  
 led away as low boiling stream (A). The hydrogen is recycled to the  
 sump evaporator (S) not to the lower section (6). The column (TK)  
 contains reactive installations in section (5a) arranged between inlet  
 (F) and outlet (B). Reactive installations are contained in the upper  
 parts of sections (3a, 3b, 5a, 5b), preferably in (3a) and (3b). The  
 process is step (A) and (B) are carried out in thermally coupled  
 columns with intrinsic sump evaporator and condenser.

DE 10022465-A+1

2002-123286/17



(11pp2370DwgNo.1/3)

DE 10022465-A/2

18 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 100 22 465 A 1

81 Int. Cl. 7:  
B 01 D 3/40  
C 07 C : 7/08  
C 07 C : 11/167

21 Aktenzeichen: 100 22 465.2  
22 Anmeldetag: 9. 5. 2000  
23 Offenlegungstag: 15. 11. 2001

DE 100 22 465 A 1

71 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

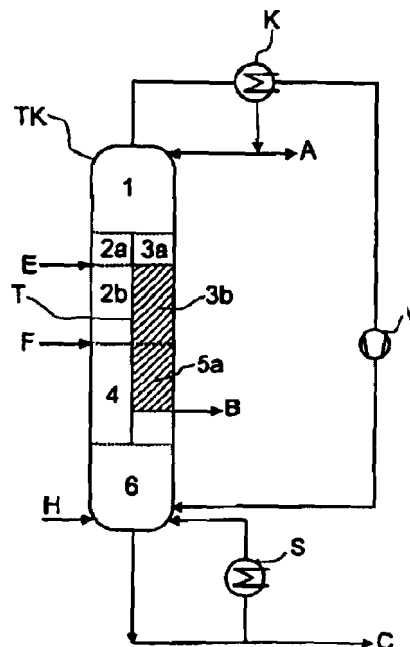
72 Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

73 Erfinder:  
Meyer, Gerald, Dr., 67067 Ludwigshafen, DE;  
Kaibel, Gerd, Dr., 68623 Lampertheim, DE; Bohner,  
Gerd, 69254 Malsch, DE; Kindler, Klaus, 67378  
Harthausen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren und Vorrichtung zur Aufarbeitung eines C<sub>4</sub>-Schnitts aus der Fraktionierung von Erdöl

- 57 Es wird ein Verfahren zur Aufarbeitung eines C<sub>4</sub>-Schnitts aus der Fraktionierung von Erdöl vorgeschlagen, das die Verfahrensschritte
- Extraktivdestillation (I),
  - Selektivhydrierung in heterogener Katalyse (II) und
  - Reindestillation zur Gewinnung von 1,3-Butadien (III)
- umfaßt, wobei die Verfahrensschritte I und II in einer einzigen Kolonne oder in thermisch gekoppelten Kolonnen und der Verfahrensschritt III in einer zweiten Kolonne durchgeführt wird.



DE 100 22 465 A 1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von 1,3-Butadien durch Aufarbeitung eines C<sub>4</sub>-Schnitts aus der Fraktionierung von Erdöl sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Der bei der Erdölfractionierung, üblicherweise in Steamcrackern anfallende sogenannte C<sub>4</sub>-Schnitt umfaßt ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, wobei die C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe, insbesondere 1-Buten, i-Buten sowie 1,3-Butadien überwiegen. Neben geringen Mengen an C<sub>3</sub>- und C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffen enthält der C<sub>4</sub>-Schnitt in der Regel Butine, insbesondere 1-Butin (Ethylacetylen) und Butenin (Vinylacetylen).

[0002] Die Gewinnung von 1,3-Butadien aus derartigen Gemischen ist wegen der geringen Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten ein kompliziertes destillationstechnisches Problem. Daher wird die Auftrennung durch eine sogenannte Extraktivdestillation durchgeführt, das heißt eine Destillation unter Zugabe eines Extraktionsmittels, das einen höheren Siedepunkt als das aufzutrennende Gemisch aufweist und das die Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten der aufzutrennenden Komponenten erhöht. Durch Einsatz geeigneter Extraktionsmittel kann aus dem genannten C<sub>4</sub>-Schnitt mittels Extraktivdestillation eine Roh-1,3-Butadienfraktion erhalten werden, die anschließend in Reindestillationskolonnen weitergereinigt wird neben einem Strom, der die weniger löslichen Kohlenwasserstoffe als 1,3-Butadien, insbesondere Butane und Butene enthält, sowie einem Strom, der die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe als 1,3-Butadien, insbesondere die Butine sowie gegebenenfalls 1,2-Butadien enthält. Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise in EP-B 0 284 971 beschrieben. Es hat jedoch den Nachteil, daß die im Extraktionsmittel besser als 1,3-Butadien löslichen Komponenten, insbesondere die Butenine sowie gegebenenfalls 1,2-Butadien nicht in das Wertprodukt 1,3-Butadien überführt werden.

[0003] Die Extraktivdestillation zur Gewinnung von 1,3-Butadien kann durch eine vorgeschaltete Selektivhydrierung acetylenischer Verunreinigungen, das heißt der Butine, vereinfacht werden. Ein derartiges Verfahren ist in Proc.-Ethylene Prod. Conf. 5 (1996), Seiten 631 bis 636 beschrieben. Danach wird unter Verwendung eines sogenannten KLP-Katalysators, das heißt einem Katalysator, der feinverteilte Kupfer-Partikel auf einem hochreinen  $\gamma$ -Aluminiumoxid als Träger mit definierter Porenstruktur enthält ein hoher Vinylacetylenumsatz bei niedrigem Butadienverlust erreicht, bei hohen Katalysatorstandzeiten. Durch die vorgeschaltete Selektivhydrierung kann die zweistufige Butadien-Extraktivdestillation auf einen Einstufenprozeß vereinfacht sowie der apparative Aufwand in der nachgeschalteten Reindestillation um eine Trennkolonne reduziert werden. Das Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß eine separate Anlage zur vorgeschalteten Selektivhydrierung der acetylenischen Verunreinigungen erforderlich ist.

[0004] Aus der US 4.277.313 ist ein weiteres Verfahren zur Gewinnung von 1,3-Butadien bekannt, wonach zunächst eine Selektivhydrierung und anschließend eine Extraktivdestillation des 1,3-Butadiens durchgeführt wird. Die Selektivhydrierung kann in Flüssig- oder Gasphase, in Gegenwart von Katalysatoren der VIII. Gruppe des Periodensystems, beispielsweise an einem Palladium/Aluminiumoxid-Katalysator durchgeführt werden. Als Extraktionsmittel werden Dimethyl- oder Diethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Furfurol oder Acetonitril genannt. Das Verfahren weist, analog zum vorstehend beschriebenen, den Nachteil auf, daß für die vorgeschaltete Selektivhydrierung eine getrennte Anlage erforderlich ist.

[0005] Zur destillativen Auftrennung von Mehrkompo-

nentengemischen sind sogenannte Trennwandkolonnen bekannt, das heißt Destillationskolonnen mit senkrechten Trennwänden, die in Teilbereichen eine Quervermischung von Flüssigkeits- und Brüdenströmen verhindern. Die Trennung, die aus einem ebenen Blech besteht, unterteilt die Kolonne in Längsrichtung in deren mittleren Bereich in einen Zulaufteil und einen Entnahmeteil.

[0006] Ein ähnliches Ergebnis kann mit sogenannten thermisch gekoppelten Kolonnen erreicht werden, das heißt Anordnungen von mindestens zwei Kolonnen, wobei jede der Kolonnen mit jeder anderen mindestens zwei Verknüpfungen an räumlich getrennten Stellen aufweist.

[0007] Die EP-B 0 126 288 beschreibt eine Trennwandkolonne, in der chemische Reaktionen durchgeführt werden. Durch definierte Zugabe von homogenen Katalysatoren lassen sich danach chemische Reaktionen gezielt auf bestimmte Teilbereiche der Trennwandkolonne eingrenzen.

[0008] Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Gewinnung von 1,3-Butadien aus einem C<sub>4</sub>-Schnitt zur Verfügung zu stellen, das die Nachteile des Standes der Technik nicht ausweist, insbesondere einen geringeren apparativen Aufwand erfordert.

[0009] Die Lösung geht aus von einem Verfahren zur Aufarbeitung eines C<sub>4</sub>-Schnitts aus der Fraktionierung von Erdöl, umfassend die Verfahrensschritte

- Extraktivdestillation (I),
- Selektivhydrierung in heterogener Katalyse (II) und
- Reindestillation zur Gewinnung von 1,3-Butadien (III).

[0010] Die Lösung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensschritte I und II in einer einzigen Kolonne oder in thermisch gekoppelten Kolonnen und der Verfahrensschritt III in einer zweiten Kolonne durchgeführt wird.

[0011] Aus den bekannten Verfahren gibt es keine Anhaltspunkte dafür, daß eine apparative Vereinfachung mittels Durchführung der Extraktivdestillation sowie der Selektivhydrierung in einem einzigen Apparat möglich wäre. Im Gegenteil war davon auszugehen, daß das Extraktionsmittel, das funktionsgemäß einen höheren Siedepunkt als das aufzubringende Gemisch aufweisen muß und somit höher viskos ist als die zu hydrierenden Komponenten den Stoffübergang bei der Hydrierung nachteilig beeinflußt sowie mit dem Hydrierkatalysator unverträglich ist. Demgegenüber wurde überraschend gefunden, daß es möglich ist, die beiden Verfahrensschritte Extraktivdestillation und Selektivhydrierung in einem einzigen Apparat durchzuführen.

[0012] Der vorliegend als Ausgangsgemisch einsetzbare sogenannte C<sub>4</sub>-Schnitt ist eine Erdölfraction, häufig aus einem Steamcracker, aus einem Kohlenwasserstoffgemisch mit überwiegend vier Kohlenstoffatomen pro Molekül. Es enthält überwiegend neben Butenen 1,3-Butadien, daneben geringe Mengen an C<sub>3</sub>- und C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffen, sowie Butine, insbesondere 1-Butin (Ethylacetylen) und Butenin (Vinylacetylen).

[0013] Ein typischer C<sub>4</sub>-Schnitt weist die folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozenten auf:

Propan	0-0,5
Propen	0-0,5
Propadien	0-0,5
Propin	0-0,5
n-Butan	3-10
i-Butan	1-3
1-Buten	10-20
i-Buten	10-30

trans-2-Buten	2-8
cis-2-Buten	2-6
1,3-Butadien	30-60
1,2-Butadien	0,1-1
Ethylacetylen	0,1-2
Vinylacetylen	0,1-3
C5	0-0,5

[0014] Für die eingangs bereits definierte Extraktivdestillation kommen für das vorliegende Trennproblem, der Gewinnung von 1,3-Butadien aus dem C<sub>4</sub>-Schnitt, als Extraktionsmittel generell Substanzen oder Gemische in Frage, die einen höheren Siedepunkt als das aufzutrennende Gemisch sowie eine größere Affinität zu konjugierten Doppelbindungen und Dreifachbindungen als zu einfachen Doppelbindungen sowie Einfachbindungen aufweisen, bevorzugt dipolare, besonders bevorzugt dipolar-aprotische Lösungsmittel. Aus apparatetechnischen Gründen werden wenig oder nicht korrosive Substanzen bevorzugt.

[0015] Geeignete Extraktionsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren sind zum Beispiel Butyrolacton, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Methoxypropionitril, Ketone wie Aceton, Furfurol, N-alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide, wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid, N-Formylmorpholin, N-alkylsubstituierte cyclische Säureamide (Lactame) wie N-Alkylpyrrolidone, insbesondere N-Methylpyrrolidon. Im allgemeinen werden N-alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide oder N-alkylsubstituierte cyclische Säureamide verwendet. Besonders vorteilhaft sind Dimethylformamid und insbesondere N-Methylpyrrolidon.

[0016] Es können jedoch auch als Extraktionsmittel Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander, zum Beispiel von N-Methylpyrrolidon mit Acetonitril, Mischungen dieser Lösungsmittel mit Lösungsmitteln wie Wasser und/oder tert.-Butylether, zum Beispiel Methyl-tert.-butylether, Ethyl-tert.-butylether, Propyl-tert.-butylether, n- oder iso-Butyl-tert.-butylether eingesetzt werden.

[0017] Besonders geeignet ist N-Methylpyrrolidon, bevorzugt in wässriger Lösung, insbesondere mit 8 bis 10 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt mit 8,3 Gew.-% Wasser.

[0018] Für die Selektivhydrierung in heterogener Katalyse, dem Verfahrensschritt II, kommen vorliegend grundsätzlich alle bekannten Verfahren in Frage. Es ist möglich, die bekannten Katalysatoren auf der Basis von Palladium, wie sie beispielsweise in EP-A-0 738 540, EP-A-0 722 776 oder US 4,587,369 beschrieben sind, einzusetzen oder Katalysatoren auf der Basis von Kupfer, wie beispielsweise in US 4,493,906 oder US 4,704,492 beschrieben.

[0019] Die Katalysatoren für die Selektivhydrierung können auf üblichen destillativen Einbauten, das heißt insbesondere Kolonnenböden, Formkörpern oder Packungen aufgebracht sein, sie können in Taschen von Drahtnetzen eingebettet und Ballen aufgerollt sein, wie in US 4,215,011 beschrieben. Sie können jedoch besonders vorteilhaft als sogenannte TLC (Thin Layer Catalyst)-Packungen eingesetzt werden.

[0020] Besonders geeignet sind die in DE-A 196 24 130 beschriebenen durch Aufdampfen und/oder Sputtern erhaltenen TLC-Katalysatorpackungen, wobei der Inhalt der genannten Offenlegungsschrift hiermit voll umfänglich in die Offenbarung der vorliegenden Erfindung einbezogen wird. Zusätzlich zu den in DE-A 196 24 130 aufgeführten Trägermaterialformen Gewebe oder Folie ist es möglich, als Trägermaterial für die Katalysatorpackung ein Gewirk oder ein Gestrick einzusetzen. Die Aufbringung der katalytisch und/oder als Promotor aktiven Substanz kann außer durch das in

DE-A 196 24 130 beschriebene Aufdampfen und/oder Sputtern auch durch Tränkung erreicht werden.

[0021] Die Reindestillation zur Gewinnung von 1,3-Butadien (Verfahrensschritt III) erfolgt in einer zweiten Destillationskolonne, in bekannter Weise.

[0022] In bevorzugter Weise werden die Verfahrensschritte I und II in einer Trennwandkolonne durchgeführt.

[0023] Hierfür wird eine Vorrichtung eingesetzt mit

- einer Trennwandkolonne, in der eine Trennwand in Kolonnenlängsrichtung unter Ausbildung eines oben gemeinsamen Kolonnenbereichs, eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs, eines Zulaufteils und eines Entnahmeteils angeordnet ist,
- mit Zuführung des Zulaufgemisches im mittleren Bereich des Zulaufteils, Zuführung des Extraktionsmittels im oberen Bereich des Zulaufteils,
- mit Zuführung von Wasserstoff im unteren gemeinsamen Kolonnenbereich, Abtrennung von nicht umgesetztem Wasserstoff aus dem Brüdenstrom, von kondensierbaren Leichtsiedern in einem Kondensator am Kopf der Trennwandkolonne und Rückführung über einen Verdichter in den unteren gemeinsamen Kolonnenbereich sowie
- mit Abführung des 1,3-Butadien-haltigen Stromes aus dem Entnahmeteil der Trennwandkolonne an einer unterhalb der entsprechenden im Zulaufteil für die Zuführung gelegenen Stelle und
- Weiterleitung des 1,3-Butadien-haltigen Stromes zur Reindestillation (Verfahrensschritt III).

[0024] Das Ausgangsgemisch, der C<sub>4</sub>-Schnitt wird vorab verdampft und dampfförmig in den mittleren Bereich des Zulaufteils der Trennwandkolonne zugeführt. Im oberen Bereich des Zulaufteils der Trennwandkolonne wird das Extraktionsmittel aufgegeben, wobei die Zugabestelle für das Extraktionsmittel so gewählt wird, daß sie so weit unterhalb des oberen Endes der Trennwand angeordnet ist, daß sichergestellt ist, daß kein Extraktionsmittel in den oberen gemeinsamen Kolonnenbereich und in den oberen Bereich des Entnahmeteils gelangt.

[0025] Aus dem Brüdenstrom werden im Kondensator, der am Kopf der Trennwandkolonne angeordnet ist, die kondensierbaren Leichtsieder, insbesondere Butane, Butene sowie gegebenenfalls C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe auskondensiert und bevorzugt teilweise als Rücklauf auf den Kopf der Trennwandkolonne aufgegeben und im übrigen als Leichtsiederstrom ausgeschleust. Der nicht zur Hydrierung verbrauchte Wasserstoff wird gasförmig über einen Verdichter im unteren gemeinsamen Kolonnenbereich erneut zugeführt. Verbrauchter Wasserstoff wird als Frischwasserstoff ergänzt. Es ist jedoch auch möglich, alternativ oder zusätzlich zur Rückführung des nicht verbrauchten Wasserstoffs in den unteren gemeinsamen Kolonnenbereich denselben über den Sumpfverdampfer der Kolonne zurückzuführen. Die Einspeisung des Wasserstoffs in den Sumpfverdampfer bietet den Vorteil einer deutlichen Temperatursenkung des Sumpfprodukts und erlaubt eine bessere Abtrennung der Kohlenwasserstoffe aus dem Sumpfprodukt, ohne die für das Extraktionsmittel maximal zulässigen Betriebstemperaturen zu überschreiten.

[0026] Der 1,3-Butadien-haltige Strom wird aus dem unteren Bereich des Entnahmeteils der Trennwandkolonne abgezogen, an einer Stelle, die unterhalb der entsprechenden im Zulaufteil für die Zuführung des C<sub>4</sub>-Schnitts gelegenen Stelle angeordnet ist. Hierbei muß die Abführung soweit oberhalb des unteren Endes der Trennwand angeordnet sein, daß sichergestellt ist, daß kein Extraktionsmittel aus dem

unteren gemeinsamen Kolonnenbereich in den Bereich des Entnahmeteils gelangen kann, der oberhalb der Abführung des 1,3-Butadien-haltigen Stromes liegt.

[0027] Sämtliche Kolonnenbereiche können mit üblichen destillativen Einbauten ausgestattet sein. Zusätzlich muß mindestens der Bereich des Entnahmeteils, der zwischen dem der Zuführung entsprechenden Stelle und der Abführung des 1,3-Butadien-haltigen Stromes liegt, mit reaktiven Einbauten ausgestattet sein, das heißt mit Einbauten, die die Selektivhydrierung heterogen katalysieren. Hierfür können, wie bereits dargestellt, übliche destillative Einbauten eingesetzt werden, auf die heterogene Katalysatoren aufgebracht wurden oder aber bevorzugt sogenannte TLC-Packungen. Zusätzlich zum oben definierten Teilbereich des Entnahmeteils kann auch der oberhalb der der Zuführung im Zulaufteil entsprechende Teilbereich des Entnahmeteils teilweise, das heißt nur bis zur Stelle, die der Zuführung des Extraktionsmittels im Zulaufteil entspricht, mit reaktiven Einbauten ausgestattet sein, es ist jedoch auch möglich, daß der gesamte obere Teilbereich des Entnahmeteils, das heißt bis zum oberen Ende der Trennwand, mit reaktiven Einbauten ausgestattet ist.

[0028] In einer weiteren Ausführungsvariante wird eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Verfügung gestellt, wonach die Trennwandkolonne durch thermisch gekoppelte Kolonnen ersetzt wird, bevorzugt mit jeweils eigenem Sumpfverdampfer und/oder Kondensator.

[0029] Diese Anordnungen sind hinsichtlich des Energiebedarfs mit einer Trennwandkolonne gleichwertig. Bei diesen Vorrichtungsvarianten ist es möglich, die beiden Kolonnen mit unterschiedlichen Drücken zu betreiben. Da der Wasserstoffpartialdruck für die Selektivhydrierung etwa 1 bis 10 bar beträgt, müssen die wasserstoffführenden Anlagenteile für einen entsprechend höheren Druck ausgeführt sein. Durch Verwendung von thermisch gekoppelten Kolonnen, bei denen nur eine der Kolonnen auf den erhöhten Betriebsdruck ausgelegt werden muß, lassen sich die Investitionskosten verringern. Die Vorrichtungsvarianten mit thermisch gekoppelten Kolonnen bieten weiterhin dann Vorteile, wenn Katalysatoren mit niedriger Standzeit eingesetzt werden. Durch Anordnung des Katalysators in einer Seitenkolonne ist es möglich, diese in doppelter Ausführung bereitzustellen, so daß sich bei einer erforderlichen Katalysatorregenerierung, -wäsche oder einem Katalysator austausch Stillstandzeiten entweder ganz vermeiden oder zumindest wesentlich reduzieren lassen.

[0030] Trennwandkolonnen sind bei Neuanlagen aus Kostengründen zu bevorzugen, dagegen eignen sich thermisch gekoppelte Kolonnen insbesondere für die Umrüstung bereits vorhandener Destillationskolonnen.

[0031] Die Erfindung wird im folgenden anhand einer Zeichnung und von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen im einzelnen:

[0032] Fig. 1 die schematische Darstellung einer ersten erfindungsgemäßen Vorrichtung mit einer Trennwandkolonne, die

[0033] Fig. 2a bis 2d schematische Darstellungen von thermisch gekoppelten Kolonnen mit gemeinsamen Sumpfverdampfer und Kondensator und

[0034] Fig. 3a bis 3d schematische Darstellungen von thermisch gekoppelten Kolonnen mit jeweils eigenen Sumpfverdampfern und Kondensatoren.

[0035] In den Figuren werden gleiche Bezugszeichen für gleiche oder entsprechende Ströme verwendet.

[0036] Die in Fig. 1 schematisch dargestellte Ausführungsvariante zeigt eine Trennwandkolonne TK mit einer in Kolonnenlängsrichtung angeordneten Trennwand T, die die

Trennwandkolonne TK in einen oberen gemeinsamen Kolonnenbereich 1, einen unteren gemeinsamen Kolonnenbereich 6, einen Zulaufteil 2a, 2b, 4 und einen Entnahmeteil 3a, 3b, 5a, 5b aufteilt. Der C<sub>4</sub>-Schnitt wird über Zuführung F zwischen die Teilbereiche 2b und 4 des Zulaufteils zugeführt, das Extraktionsmittel E zwischen die Teilbereiche 2a und 2b des Zulaufteils und Wasserstoff in den unteren gemeinsamen Kolonnenbereich 6. Aus dem Brückenstrom werden im Kondensator K die kondensierbaren Leichtsieder abgetrennt, teilweise als Rücklauf auf den Kopf der Kolonne gegeben und im übrigen als Leichtsiederstrom A ausgeschleust. Der gasförmige Wasserstoff wird über den Verdichter V der Trennwandkolonne TK in deren unteren gemeinsamen Kolonnenbereiche 6 erneut zugeführt. Die Kolonne verfügt, wie üblich über einen Sumpfverdampfer 5, über den das Sumpfprodukt teilweise erneut in den unteren gemeinsamen Kolonnenbereich 6 zugeführt wird, wobei ein Teil des Sumpfprodukts, ohne Rückführung über den Sumpfverdampfer, als Schwertsiederstrom C aus der Trennwandkolonne ausgeschleust wird.

[0037] Der Zulaufteil der Trennwandkolonne TK ist aus den Teilbereichen 2a, 2b und 4 gebildet, wobei der Teilbereich 2a oberhalb der Zuführung des Extraktionsmittels E liegt, der Teilbereich 2b zwischen der Zuführung von Extraktionsmittel E und C<sub>4</sub>-Schnitt F und der Teilbereich 4 unterhalb der Zuführung des C<sub>4</sub>-Schnitts F angeordnet ist. Der Entnahmeteil der Trennwandkolonne aus den Teilbereichen 3a, 3b, 5a und 5b gebildet, wobei die Teilbereiche 3a und 3b den Teilbereichen 2a und 2b im Zulaufteil entsprechen und die Teilbereiche 5a und 5b dem Teilbereich 4 im Zulaufteil. Der Teilbereich 5b ist so dimensioniert, daß Extraktionsmittel aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich 6 nicht in den mit reaktiven Einbauten ausgestatteten Teilbereich 5a des Entnahmeteils gelangen kann. Der 1,3-Butadien-haltige Strom B wird dem Entnahmeteil der Trennwandkolonne TK zwischen den Teilbereichen 5a und 5b entnommen, das heißt an einer Stelle, die unterhalb der Zuführung des C<sub>4</sub>-Schnitts im Zulaufteil angeordnet ist.

[0038] Die Fig. 2a bis 2d zeigen schematisch unterschiedliche Ausführungsformen und Vorrichtungsvarianten mit thermisch gekoppelten Destillationskolonnen mit jeweils gemeinsamem Sumpf gemeinsamem Kondensator. Hierbei sind die Kolonnenbereiche 1, 2a, 2b, 3a, 3b, 4, 5a, 5b und 6 der Trennwandkolonne TK aus Fig. 1 in unterschiedlicher Weise aus jeweils zwei einzelnen Kolonnen aufgeteilt.

[0039] Die Fig. 3a bis 3d zeigen weitere Ausführungsvarianten von thermisch gekoppelten Kolonnen, wobei jede Kolonne einen eigenen Sumpfverdampfer und einen eigenen Kondensator aufweist. Der Rücklauf für jede einzelne Kolonne wird durch Kondensation in einem eigenen Kondensator erzeugt. Zur Verringerung des Energiebedarfs sind die Kondensatoren bevorzugt als Partialkondensatoren ausgeführt.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufarbeitung eines C<sub>4</sub>-Schnittes aus der Fraktionierung von Erdöl, umfassend die Verfahrensschritte

- Extraktivdestillation (I),
- Selektivhydrierung in heterogener Katalyse (II) und
- Reindestillation zur Gewinnung von 1,3-Butadien (III),

dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensschritte I und II in einer einzigen Kolonne oder in thermisch gekoppelten Kolonnen und der Verfahrensschritt III in einer zweiten Kolonne durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensschritte I und II in einer Trennwandkolonne durchgeführt werden.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Extraktionsmittel für den Verfahrensschritt I N-Methylpyrrolidon, bevorzugt in wäßriger Lösung, insbesondere mit 8 bis 10 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt mit 8,3 Gew.-% Wasser, eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als heterogener Katalysator für die Selektivhydrierung (Verfahrensschritt II) eine TLC-Packung eingesetzt wird.

5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 2 bis 4 mit einer Trennwandkolonne (TK), in der eine Trennwand (T) in Kolonnenlängsrichtung unter Ausbildung eines oberen gemeinsamen Kolonnenbereichs (1), eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs (6), eines Zulaufteils (2a, 2b, 4) sowie eines Entnahmeteils (3a, 3b, 5a, 5b) angeordnet ist,

mit Zuführung des C<sub>4</sub>-Schnitts aus der Fraktionierung von Erdöl (F) im mittleren Bereich des Zulaufteils (2a, 2b, 4), zwischen den Teilbereichen (2b und 4) desselben, Zuführung von Extraktionsmittel (E) im oberen Bereich des Zulaufteils (2a, 2b, 4), zwischen den Teilbereichen (2a und 2b),

mit Zuführung von Wasserstoff (H) im unteren gemeinsamen Kolonnenbereich (6), Abtrennung von nichtumgesetztem Wasserstoff aus dem Brüdenstrom der Trennwandkolonne (TK) von kondensierbaren Leichtsiedern im Kondensator (K) und Rückführung über einen Verdichter (V) in den unteren gemeinsamen Kolonnenbereich (6) sowie

mit Abführung des 1,3-Butadien-haltigen Stromes (B) aus dem Entnahmeteil (3a, 3b, 5a, 5b), der Trennwandkolonne (TK) an einer unterhalb der entsprechenden im Zulaufteil (2a, 2b, 4) für die Zuführung (F) gelegenen Stelle und

Weiterleitung des Stromes (B) zur Reindestillation (Verfahrensschritt III).

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem Brüdenstrom im Kondensator (H) auskondensierten Leichtsieder teilweise als Rücklauf auf den Kopf der Trennwandkolonne (TK) aufgegeben und im übrigen als Leichtsiederstrom (A) ausgeschleust werden.

7. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückführung des Wasserstoffstromes in die Trennwandkolonne (TK) nicht in den unteren gemeinsamen Kolonnenbereich (6), sondern in den Sumpfverdampfer (S) erfolgt.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennwandkolonne (TK) reaktive Einbauten im Teilbereich (5a) des Entnahmeteils (3a, 3b, 5a, 5b) der zwischen der Zuführung (F) entsprechenden Stelle und der Abführung des 1,3-Butadien-haltigen Stromes (B) aus dem Entnahmeteil der Trennwandkolonne (TK) angeordnet ist.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß reaktive Einbauten zusätzlich in den oberen Teilbereichen des Entnahmeteils (3a, 3b, 5a, 5b), bevorzugt im Teilbereich (3b), besonders bevorzugt in den Teilbereichen (3a und 3b), enthalten sind.

10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensschritte I und II in thermisch gekoppelten Kolonnen bevorzugt mit jeweils eigenem Sumpfver-

dampfer und/oder Kondensator durchgeführt werden.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

FIG.1

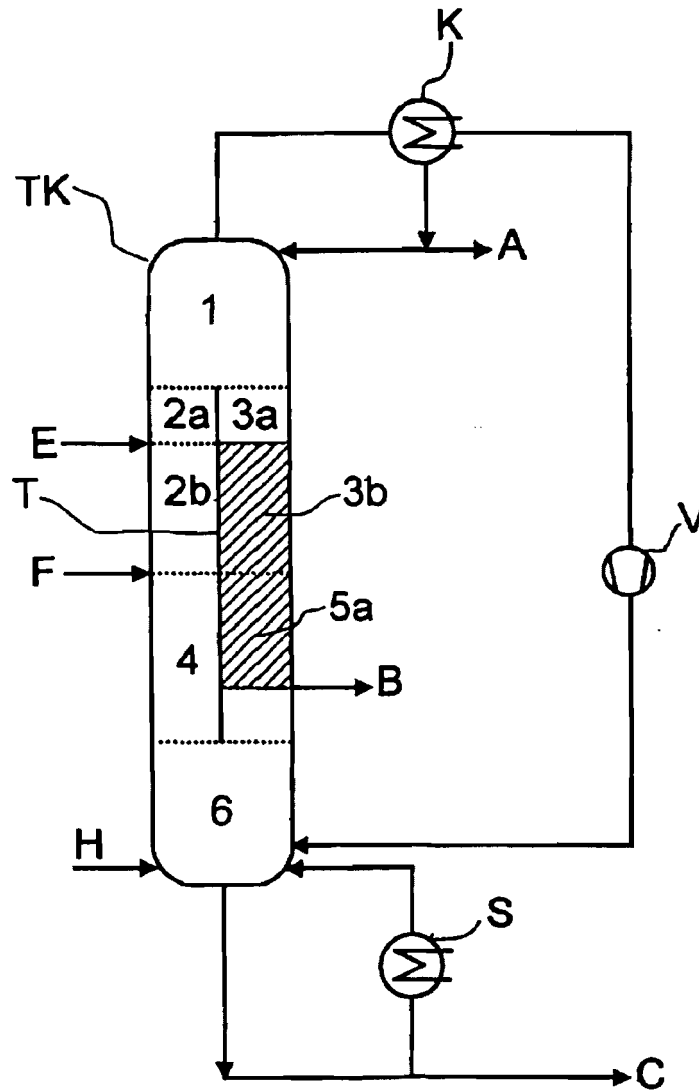


FIG.2A

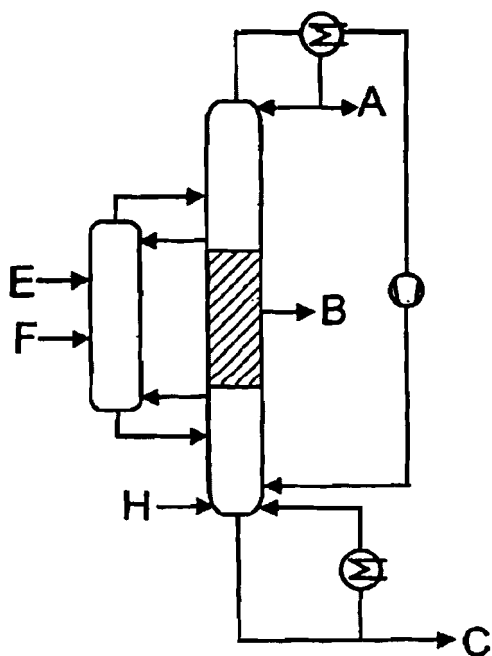


FIG.2B

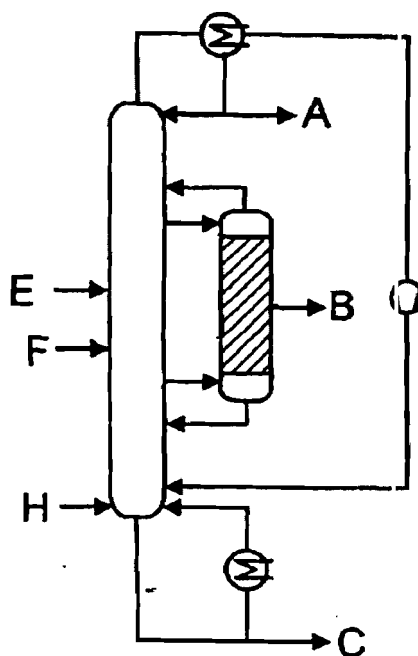


FIG.2C

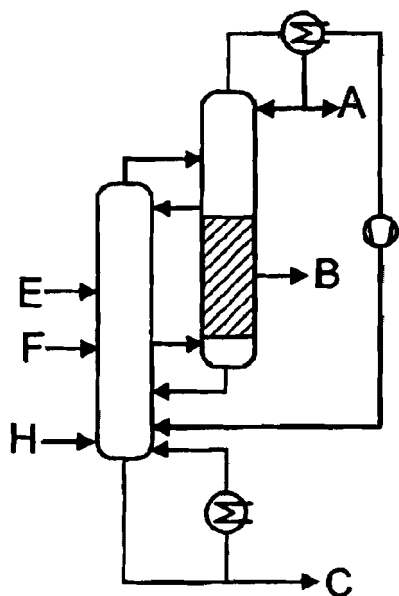


FIG.2D

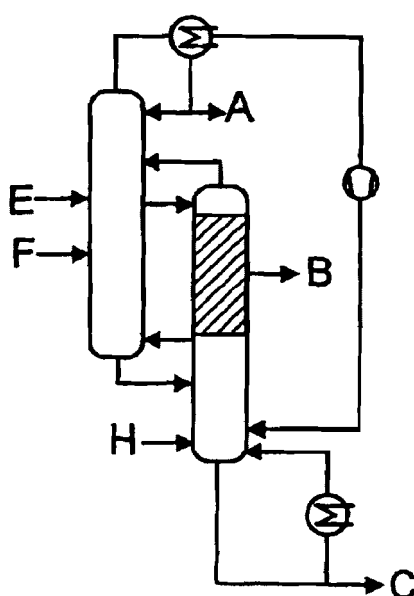




FIG.3A

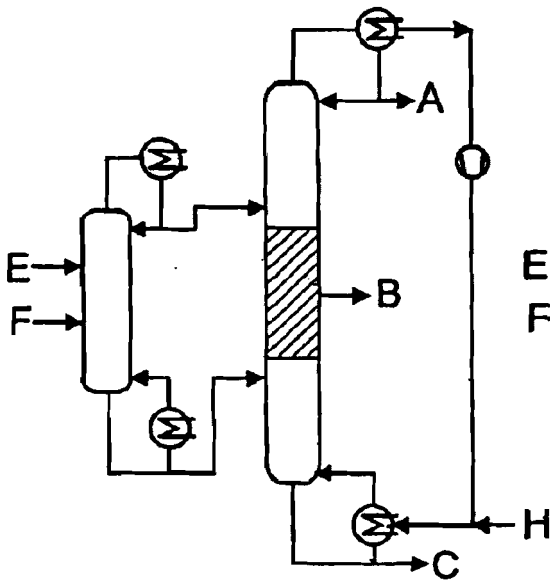


FIG.3B

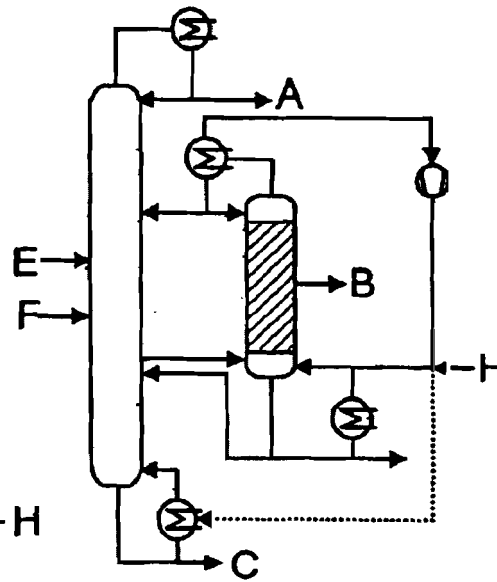


FIG.3C

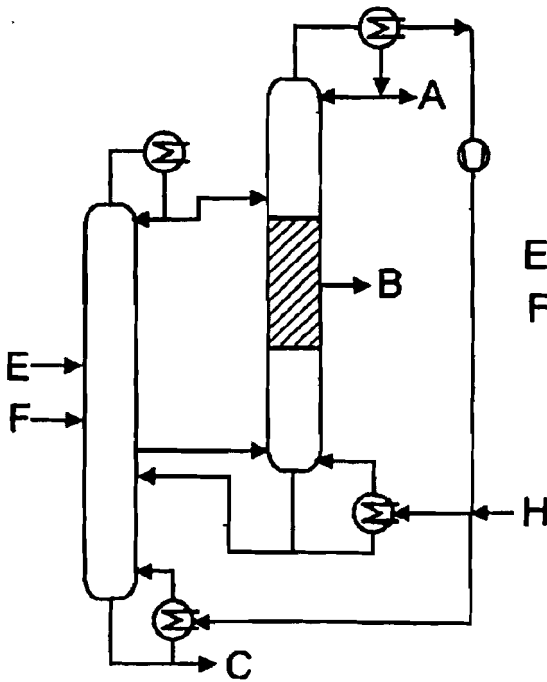
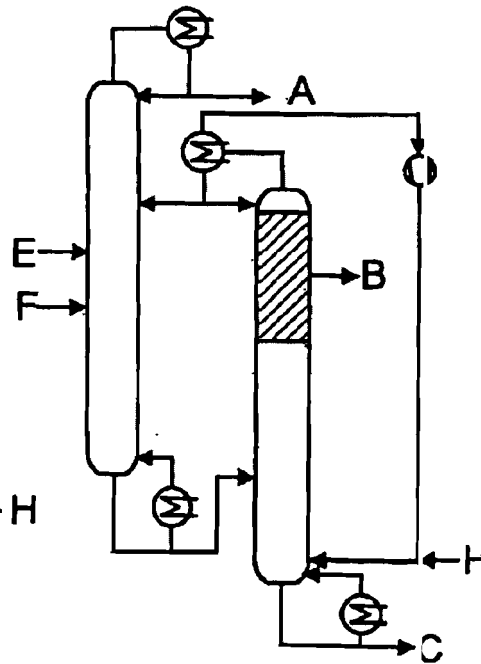


FIG.3D





"RESPONSE UNDER 37 CFR 1.116-  
EXPEDITED PROCEDURE EXAMINING  
GROUP 1764"

Docket No. 243761US0X

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Andreas BECKMANN, et al.

SERIAL NO: 10/790,706

GAU: 1764

FILED: March 3, 2004

EXAMINER: MANOHARAN

FOR: PROCESS FOR REMOVING 2-BUTANOL FROM TERT-BUTANOL/WATER MIXTURES

**INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT UNDER 37 CFR 1.97**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

Applicant(s) wish to disclose the following information.

**REFERENCES**

- ☒ The applicant(s) wish to make of record the Office Action as received in corresponding Chinese Application No. 200310120351 and the references listed on the attached form PTO-1449. Copies of the listed references are attached, where required, as are either statements of relevancy or any readily available English translations of pertinent portions of any non-English language references.
- ☒ A check or credit card payment form is attached in the amount required under 37 CFR §1.17(p).

**RELATED CASES**

- ☐ Attached is a list of applicant's pending application(s), published application(s) or issued patent(s) which may be related to the present application. In accordance with the waiver of 37 CFR 1.98 dated September 21, 2004, copies of the cited pending applications are not provided. Cited published and/or issued patents, if any, are listed on the attached PTO form 1449.
- ☐ A check or credit card payment form is attached in the amount required under 37 CFR §1.17(p).

**CERTIFICATION**

- ☒ Each item of information contained in this information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of this statement.
- ☐ No item of information contained in this information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application or, to the knowledge of the undersigned, having made reasonable inquiry, was known to any individual designated in 37 CFR §1.56(c) more than three months prior to the filing of this statement.

**DEPOSIT ACCOUNT**

- ☐ Please charge any additional fees for the papers being filed herewith and for which no check or credit card payment is enclosed herewith, or credit any overpayment to deposit account number 15-0030. A duplicate copy of this sheet is enclosed.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.  
Norman F. Oblon

Daniel J. Pereira, Ph.D.

Registration No. 45,418  
06/08/2006 SZEWDIEI 00000076 10790706

02 FC:1806

180.00 0P

Customer Number

**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)